

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

Изучена возможность использования каменных углей Кузбасса как сырья при получении металлизированных продуктов путем твердофазного восстановления.

*Ключевые слова:* железо прямого восстановления, восстановители, каменный уголь.

The potential of coals usage as a raw material from Kuzbass region was investigated for metalized units production by means of solid-state reduction.

*Keywords:* DRI; reducing agents; coal.

Истощение запасов коксующихся углей, нарастающий дефицит металлургического лома и снижение его качества приводит к необходимости использования металлизированного сырья при выплавке стали в ДСП. Наибольшее распространение получили технологии производства металлизированных продуктов путем внедоменного передела железной руды в печах шахтового типа с использованием в качестве восстановителя конвертируемого природного газа. Однако наряду с газообразными восстановителями возможно применение твердого топлива. В качестве твердого углеродистого восстановителя может быть использован уголь. В настоящее время на территории России технологии производства металлизированного сырья с использованием угля не реализуются. Таким образом, в условиях Кузбасса, являющегося лидером по объемам добычи и переработки угля в стране, изучение процессов твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд с использованием в качестве восстановителя угля является актуальным направлением.

На кафедре металлургии черных металлов СибГИУ проводятся исследования процессов твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд с использованием в качестве твердых углеродистых восстановителей каменных углей разных технологических марок. С целью изучения влияния физико-химических свойств углей была проведена серия экспериментов. Для изучения процесса изготавливали и исследовали брикетированные композиции, состоящие из железной руды ( $\text{Fe}_{\text{общ}} - 52,3 \%$ ;  $\text{SiO}_2 - 14,24 \%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,51 \%$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,072 \%$ ;  $\text{S} - 0,42 \%$ ;  $\text{CaO} - 0,94 \%$ ;  $\text{MgO} - 0,76 \%$ ; влага  $- 5,78 \%$ ), углеродистого восстановителя и связующе

го. При изготовлении брикетов использовали материалы крупностью менее 0,125 мм. В качестве связующего применяли бентонит. В качестве твердых углеродистых восстановителей использовали уголь бурый марки Б2 (разрез Итатский); уголь длиннопламенный марки Д (Талдинское месторождение); уголь слабоспекающийся марки СС (Беловский угленосный район); коксовый орешек (ОАО «Алтай-кокс»). Технические характеристики восстановителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технические характеристики восстановителей

Восстано- витель	Характеристика			
	Содержание [C] в рабочей массе, %	$A^d$ (зола), %	$V^{daf}$ (лету- чие), %	$W^r$ (влага), %
Уголь - 2Б	49,1	7,83	46,76	35,3
Уголь - Д	55,6	5,64	43,53	15,4
Уголь - СС	70,02	6,4	34,3	6,7
Кокс	84,56	9,41	1,83	3

Исследования включали изучение кинетики твердофазного восстановления железа из оксидов железной руды. Эксперименты проводили с применением метода периодического взвешивания в печи сопротивления. Экспериментальным материалом являлись брикетированные рудовосстановительные смеси. Количество восстановителя в смеси соответствовало необходимому для полного восстановления железа, согласно стехиометрии реакции:



Методика экспериментов заключалась в следующем. Тигель с брикетом вводили в горячую зону нагретой до температур эксперимента печь сопротивления, после чего с интервалом в 1 мин. регистрировали убыль массы. Эксперименты проводили при температурах 1273, 1373, 1473 К, продолжительность изотермической выдержки составляла 90 мин. Изучение фазового и структурного состава полученных продуктов выполняли на дифрактометре ДРОН-2 и микроскопе GX-51. В полученных в результате экспериментов материалах методами химического анализа определяли содержание  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ , расчетным путем определяли степень металлизации  $\varphi_{\text{мет}}$  согласно формуле:

$$\varphi_{\text{мет}} = \frac{\text{Fe}_{\text{мет}}}{\text{Fe}_{\text{общ}}} \times 100, \quad (2)$$

где  $\text{Fe}_{\text{мет}}$  – содержание железа металлического, %;  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  – содержание железа общего (сумма окисленного и металлического железа), %.

Расчет степени восстановления проводили с учетом потери массы навески с поправками на содержание в смеси влаги и улета летучих. Критерием 100 % восстановления считали потерю навеской массы, соответ-

ствующей суммарному образованию монооксида углерода по реакции (1). В результате обработки экспериментальных данных построены кинетические кривые восстановления железа из оксидов железной руды с использованием в качестве восстановителя углей разных технологических марок и кокса (рис. 1).

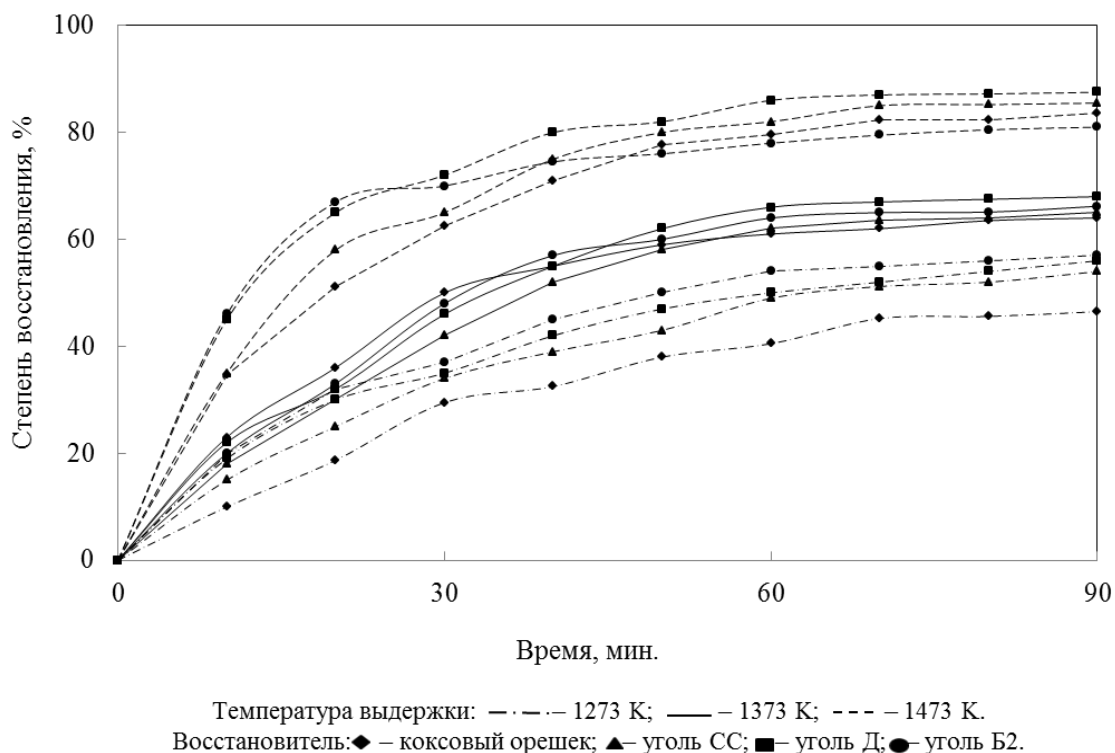


Рис. 1. Зависимость степени восстановления от времени изотермической выдержки

Из приведенных зависимостей следует, что в результате изотермической выдержки при температуре 1473 К в течение 60 мин. наибольшая степень восстановления у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя длиннопламенного угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  83 %, при  $\phi_{мет}$  96 %. В результате изотермической выдержки при температуре 1373 К в течение 60 мин. наибольшая степень восстановления у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя бурого угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  67 %, при  $\phi_{мет}$  97 %. В результате изотермической выдержки при 1273 К в течение 60 мин. наибольшая степень восстановления наблюдается у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя бурого угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  50 %, при  $\phi_{мет}$  97 %.

Различное значение степени восстановления полученных металлизированных материалов связано с восстановительными потенциалами используемых восстановителей. Для дальнейшего изучения восстановитель-

ных свойств углей были проведены эксперименты, позволяющие рассмотреть кинетику процесс термического разложения угля.

Эксперименты проводил методом периодического взвешивания навески угля, помещенной в печь сопротивления, при постоянном нагреве печи от 300 до 1200 К. При проведении экспериментов использовали фракций углей соответствующие используемым при изготовлении рудовугольных брикетов. Для создания условий недостатка кислорода в печь подавали нейтральный газ аргон с расходом 50 мл/мин. Потерю массы навески фиксировали с интервалом 100 К. Методами химического анализа определяли состав полученного зольного остатка.

Усредненные результаты экспериментов в виде графиков приведены на рис. 2.

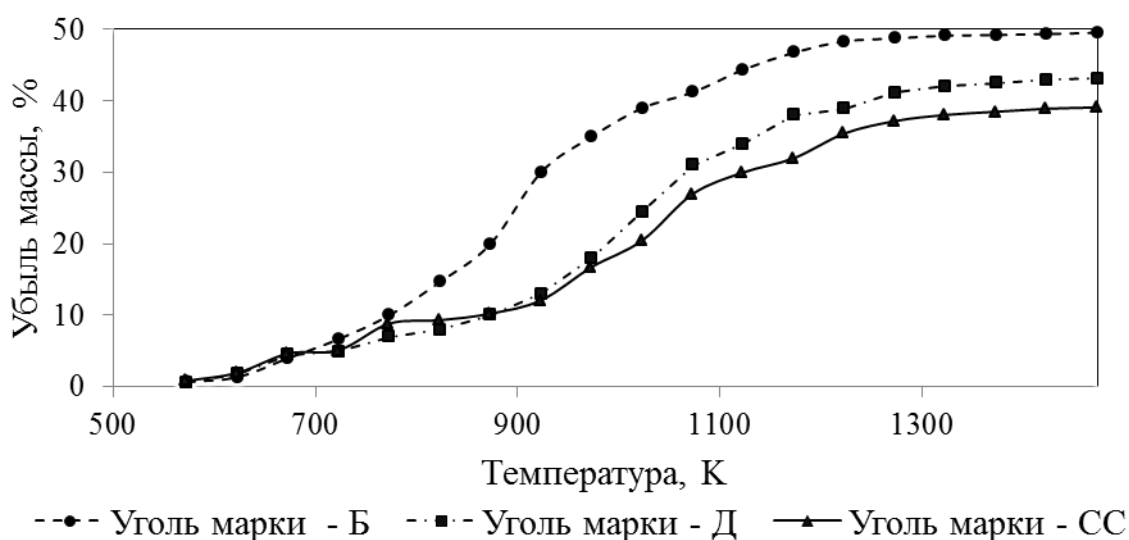


Рис. 2. Зависимость потери массы углей разных технологических марок от температуры

Из приведенных зависимостей следует, что термическое разложение углей разных технологических марок протекает по-разному. Термическое разложение бурых углей начинается при температурах ниже, чем термическое разложение каменных. Количество летучих, выделяющихся при пиролизе бурого угля, существенно больше, чем при пиролизе длиннопламенного и слабоспекающегося. Процесс термического разложения слабоспекающихся углей протекает менее интенсивно в сравнении с остальными рассматриваемыми марками угля.

Результаты исследований кинетики твердофазного восстановления железа из оксидов железной руды можно интерпретировать следующим образом.

В процессах твердофазного восстановления железа из оксидов железной руды участвуют продукты термического разложения углей. Как показали эксперименты, для каждой технологической марки угля характерно

различное протекание процессов термической деструкции. Уголь, находящийся в рудоугольной смеси, в условиях недостатка кислорода внутри брикета газифицируется с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{\text{саж}}$ , в результате чего происходит изменение реакционной способности угля и структуры материала. Таким образом, восстановительный потенциал угля при твердофазном восстановлении зависит от скорости и характера процесса газификации углерода. С.Т. Ростовцев относит к числу факторов, оказывающих влияние на процесс газификации угля, физическое состояние углерода, в частности размеры и степень совершенства кристаллов графита. Чем больше расстояние между базисными плоскостями кристаллической решетки углеродистого восстановителя, тем легче в него проникает окислитель и тем быстрее он сгорает. Неплотное расположение плоскостей решетки наблюдается у молодых видов топлив, например у бурого угля; наиболее плотная укладка является характерной для графита. Значения пористости и содержания летучих компонентов косвенно определяет степень метаморфизма угля. Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что угли с высоким содержанием летучих обладают высоким восстановительным потенциалом. Данный вывод подтверждает последовательность расположения кинетических кривых при температурах экспериментов 1273 и 1373 К.

Повышение температуры изотермической выдержки до 1473 К увеличивает скорость протекания восстановительных процессов. Однако последовательность расположения кинетических кривых отличается от последовательности кинетических кривых при температурах изотермической выдержки 1373 и 1273 К. Анализ минерального состава и структур полученных материалов показал образование шлаковой фазы. На рис. 3 представлены микроструктуры материалов, полученных в результате восстановительного обжига рудоугольных брикетов при 1473 К в течение 90 мин, с использованием в качестве восстановителей длиннопламенного и бурого углей. В структурах полученных материалов наблюдается различный характер распределения шлакообразных включений. Для металлизированного материала составленного с бурым углем характерна более развитая губчатая структура. Наибольшее количество силикатов присутствует на границах металлического каркаса брикета составленного с бурым углем. Образованные силикаты снижают газопроницаемость материала и тем самым замедляют протекание восстановительных процессов. Раннему образованию шлаковой фазы, вероятно, способствует высокое содержание оксидов кальция в золе бурого угля.



Рис. 3. Микроструктуры металлизированных материалов полученных с использованием в качестве восстановителя:  
*а* – длиннопламенного; *б* – бурого углей

Продуктом восстановительного обжига во всех опытах является губчатый материал с развитым в той или иной степени металлическим каркасом. Физико-химические свойства углей оказывают влияние на формировании структуры материала и интенсивность протекания восстановительных процессов. Применение углей с высоким содержанием летучих компонентов интенсифицирует восстановительные процессы. Применение в качестве твердых восстановителей различных технологических марок углей при твердофазном восстановлении железа из оксидов железной руды позволяет получить металлизированные продукты содержанием металлического железа 80–85 %, что делает их пригодными для использования при выплавке стали.